

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

1/5/5

DIALOG (R) File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008817663

WPI Acc No: 1991-321676/199144

XRAM Acc No: C91-139041

Resin compsn. with high stiffness and impact properties - comprises
polyamide and polyarylene sulphide resin and layered silicate uniformly
dispersed in resin (s)

Patent Assignee: TOYOTA CENT RES & DEV LAB (TOYW); TOYOTA JIDOSHA KK
(TOYT); UBE IND LTD (UBEI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 3215556 | A | 19910920 | JP 908279 | A | 19900119 | 199144 B |
| JP 3017234 | B2 | 20000306 | JP 908279 | A | 19900119 | 200016 |

Priority Applications (No Type Date): JP 908279 A 19900119

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|-----|----|-------------|----------------------------------|
| JP 3215556 | A | | 7 | | |
| JP 3017234 | B2 | | 6 | C08L-077/00 | Previous Publ. patent JP 3215556 |

Abstract (Basic): JP 3215556 A

A resin compsn. comprising (A) a polyamide resin, (B) a
poly-arylene sulphide resin and (C) a layered silicate which is
uniformly dispersed in and/or (B).

Pref. resin compsn. consists of (A) 10-90 wt.% of the polyamide
resin, (B) 90-10 wt.% of the polyarylene sulphide resin and (C) 0.05-30
pts. wt. of the layered silicate to 100 pts. wt. of the sum of (A) and
(B). The polyamide resin is a polymer of epsilon caprolactam,
6-aminocaprylic acid etc. The polyarylene sulphide resin comprises
polyphenylene sulphide. The layered silicate is made from
montmorillonite, hectolite or etc. Its crystal unit has a side length
of 0.002-1 micron and a thickness of 6-20 Angstrom. The resin compsn.
can contain an impact modifier such as styrene/butadiene random
copolymer or styrene/butadiene/ styrene block copolymer.

USE/ADVANTAGE - It is used for automotive parts, electronic
components and machine components. It has a good mouldability and its
moulded part has a high stiffness, impact property and heat resistance.

Dwg.0/0

Title Terms: RESIN; COMPOSITION; HIGH; STIFF; IMPACT; PROPERTIES; COMPRISE;
POLYAMIDE; POLYARYLENE; SULPHIDE; RESIN; LAYER; SILICATE; UNIFORM;
DISPERSE; RESIN

Derwent Class: A23; A26

International Patent Class (Main): C08L-077/00

International Patent Class (Additional): C08K-003/34; C08L-081/02

File Segment: CPI

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-215556

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 L 77/00
C 08 K 3/34

識別記号

LQT
KKT

庁内整理番号

9053-4 J
7167-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)9月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 樹脂組成物

⑮ 特 願 平2-8279

⑯ 出 願 平2(1990)1月19日

| | | | |
|---------|---------------------|-------|--------------------------------------|
| ⑰ 発 明 者 | 出 口 | 隆 一 | 山口県宇部市大字小串1978-10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内 |
| ⑰ 発 明 者 | 西 尾 | 武 純 | 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 岡 田 | 茜 | 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内 |
| ⑰ 出 願 人 | 宇 部 興 産 株 式 有 限 公 司 | | 山口県宇部市西本町1丁目12番32号 |
| ⑰ 出 願 人 | トヨタ自動車株式会社 | | 愛知県豊田市トヨタ町1番地 |
| ⑰ 出 願 人 | 株式会社豊田中央研究所 | | 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 |
| ⑰ 代 理 人 | 弁 理 士 津 国 肇 | 外 1 名 | |

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) ポリアミド樹脂、

(B) ポリアリーレンサルファイド樹脂、ならびに

(C) (A) および/または (B) 成分中に均一に分散された (C) 層状珪酸塩からなる樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、成形性が優れており、その成形品は優れた耐熱性、剛性、耐水性、表面性および耐衝撃性(面衝撃性)を有している樹脂組成物に関する。

[従来の技術]

一般にポリアミド樹脂は、耐摩耗性、耐衝撃性、成形性、耐薬品性および機械的強度などが優れているが、吸水時に剛性が低下したり、寸法変

化を起こすという問題がある。

吸水時に寸法変化を小さくし、吸水時の剛性の低下を改良するために、ガラス繊維または無機フィラーを混合した材料が従来より用いられてきたが、これらの組成物は、耐衝撃性(特に耐面衝撃性)や表面性に問題があるため、用途分野が限られていた。

そこで、最近2種ないしはそれ以上のポリマーを混合(ポリマーアロイ)し、このような問題点を解決しようとする試みがなされてきた。そして、ポリアミド樹脂の優れた性質を保持しつつ、吸水による寸法、剛性変化の欠点を改善した発明が提案されている。

しかし、2種ないしはそれ以上のポリマーを混合して異なった複数の優れた性能を樹脂に付与する場合、その2種ないしはそれ以上のポリマー同士は当然ながら融点、結晶性などの性質が異なり、お互いに混ざりにくいもの同士であることが多い。従って、ポリマーアロイのアロイ化技術は、いかに2種ないしはそれ以上のポリマーを相

溶化させ、理想的な分散形状・分散粒径を取らせるかという点にポイントがある。

通常、非相溶型ポリマーアロイにおいては、海島構造を取るのが好ましいとされており、海部となるマトリクス樹脂と、島部となるドメイン樹脂とからなり、この島部の分散形状・分散粒径が物性に大きな影響を与える。この島部（ドメイン）の分散形状・分散粒径については、組み合わせる樹脂によって、その適切な分散形状・分散粒径は異なるが、多くの特許に述べられているように、平均粒径は1～2 μ m以下にすることが好ましい。

しかし、樹脂どうしの単なる混合で島部の平均粒径を1～2 μ m以下にすることは難しい。そこで、樹脂どうしの相溶性を向上させ、さらには混合方法を工夫することによって、平均粒径1～2 μ m以下にできる技術がいくつか発表されている。

また、島部の平均粒径の下限についても、理論的には最適範囲をはずれる限界があるが、実際の

のバランスのとれた優れた性能を有する材料又は材料を得るための技術はまだ開発されていなかった。

[発明が解決しようとする課題]

上記のとおり、従来のポリアミドの改質（ポリマーアロイ等）によって、成形性、耐熱性、剛性、耐水性、表面性および耐衝撃性の全ての特性を満足するものは開発されておらず、かかる特性を同時に具備した材料の開発が強く望まれているのが現状である。

本発明者らは、成形性、耐熱性、剛性、耐水性表面性の優れた樹脂を開発することを目的とし、鋭意研究を行なった結果、ポリアミド樹脂とポリアリーレンサルファイド樹脂を配合することにより、その目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

[課題を解決するための手段]

本発明の組成物は、2種ないしはそれ以上の樹脂の海島構造のモルホロジーをベースとし、その島部の核となる無機物との組み合わせからなる組

在の技術段階では、ほとんどの樹脂の組み合わせにおいて、いかに島部の平均粒径を小さくし、耐衝撃性などの物性や成形性・耐衝撃性を向上させるかがポイントになっていると言える。また形状についても、成形品としての変形等を防止するためにも、なるべく球形に近づけたほうがよく、また均一性についても、その平均粒径のバラツキが少なく、特に平均粒径に対して極端に大きな粒子が存在しないことが大切である。

ある特許では、アロイ化しようとするポリマーに親和性のある官能基を導入したり、2種ないしはそれ以上のポリマーそれぞれに親和性を持った第3成分を相溶化剤として用いて相溶性を向上させ、島部の分散を良くし、物性を向上させるかが述べられている。

しかし、今までの方法では、島部の分散は十分でなく、特に平均粒径としては、細かいものが作成できても、形状や均一性の点でまだまだ十分でなく、目的とする物性、特にポリアミドの吸水による欠点をカバーしつつ、熱変形温度と耐衝撃性

成物に関するものである。核となる無機物は、所望の島部の粒径にあわせた大きさのものを選択し、島部とすべき樹脂に予め微細な状態で分散させておき、海部となるべき樹脂と溶融混練又はペレットブレンダーし、組成物を作成する。または、海部・島部を溶融混練する際に無機物を分散よく同時に混合して、組成物を作成する。場合によっては海部となるべき樹脂に予め無機物を分散しておき、島部となるべき樹脂と溶融混練又はペレットブレンダーし、組成物を作成する。本発明の組成物は、このような方法によって得られたポリマーアロイにおける島部の分散を改善し、粒径を均一にまた形状を均一にし、さらに微細化した組成物である。

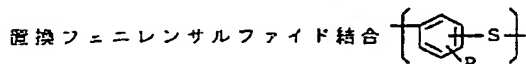
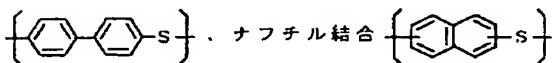
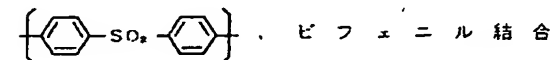
本発明において、(A)成分と(B)成分のどちらが、島部になってもよく、珪酸塩は(A)成分と(B)成分のどちらか片方もしくは両方に含まれてよく、島部に存在するものは、島部を微細にしかも均一にまた島部の剛性、耐熱性を向上させ、海部に存在するものは、樹脂全体の剛性・耐

熱性を向上させるとともに、島部の分散にもよい影響を与える。

具体的にその内容について説明する。

本発明の組成物は(A)ポリアミド樹脂10～90重量%と、(B)ポリアリーレンサルファイド樹脂90～10重量%、ならびに(C)前記(A)および/または(B)成分中に層状珪酸塩を前記(A)および(B)成分の合計量100重量部に対して0.05～30重量部を均一に分散させたものからなる樹脂組成物に関する。

本発明の組成物を構成する(A)成分のポリアミド樹脂は、分子中に酸アミド結合(—CONH—)を有するものであり、具体的には、ε-カプロラクタム、6-アミノカブロン酸、ω-エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、9-アミノノナン酸、α-ピロリドン、α-ピペリドンなどから得られる重合体または共重合体：ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキ

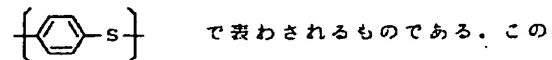


(ここで、Rは炭素数12以下のアルキル基またはアルコキシ基、フェニル基およびニトロ基からなる群から選ばれる)、三官能フェニルサルファイド結合などがある。

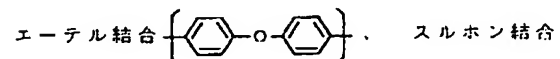
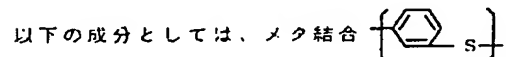
本発明では、上記構造のポリアリーレンサルファイド樹脂であって、ASTM D 1238で定めるメルトインデクサーで315℃、荷重5Kgの条件で測定したメルトフローレイトが5～10000g/10分のも、より好ましくは15～5000g/10分のもが使用される。また、特に流動性が要求される用途の場合は、ポリアリーレンサルファイド樹脂が、メルトフローレイトが5～300g/10分のもものと400～10000g/10分のもものとを重量比で5/

シリレンジアミンなどのジアミンとテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などのジカルボン酸とを重縮合して得られる重合体もしくは共重合体又はこれらの混合物を例示することができる。(A)成分のポリアミド樹脂は、平均分子量が9000～30000のものが好ましい。

本発明に使用するポリアリーレンサルファイド樹脂は、耐熱性、耐薬品性、機械的特性の点から、その繰返し単位の70モル%以上が、構造式



アリーレンサルファイド単位が70%以下では耐熱性が低下するので好ましくない。残りの30%



95～95/5の割合で混合することにより得られる樹脂混合物を使用することが好ましい。

(A)および(B)成分の配分比は、(A)成分が10～90重量部であり、(B)成分が90～10重量部である。(A)成分の配合比が10重量部未満だと成形性が低下し、90重量部を超えると吸水時の剛性が低下する。

(C)成分は層状珪酸塩である。この(C)成分は樹脂組成物から得られる成形体において、

(B)成分を(A)成分のポリアミド中に、又は(A)成分を(B)成分中に微細に分散させるとともに、成形性が優れた機械的性質、耐熱性および耐面衝撃性を付与するのに資する物質である。

さらに均一に分散された層状珪酸塩は、剛性の付与ならびに分散粒子となる樹脂を微細に分散させるという特徴があり、従来相反する性質である剛性と耐衝撃性(面衝撃性)を同時に満足するという、公知技術による剛性及び耐衝撃性付与法とは全く異なる多成分系重合体ブレンド安定化法を

提供するのに不可欠な成分である。

層状珪酸塩は(A)成分中に分散した際、それぞれが平均的に20Å以上の層間距離を保ち、均一に分散していることを特徴とする。本発明において層状珪酸塩とは一辺が0.002~1 μ m、厚みが6~20Åの物質の一単位を示すものである。

また、層間距離とは層状珪酸塩の平板の重心間の距離を言い、均一に分散するとは層状珪酸塩の一枚一枚が、もしくは平均的に重なりが5層以下の多層物が平行に、またはランダムに、もしくは平行とランダムが混在した状態で50重量%以上が、好ましくは70重量%以上が局所的な塊を形成することなく分散する状態を言う。

このような層状珪酸塩の原料としては、珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウムの層から構成される層状フィロ珪酸鉱物を例示することができる。具体的には、モンモリロナイト、サボナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、スティアンサイトなどのスメクタイト系粘土である。

耐衝撃性改良材としては、室温下でエラストマー状であるスチレン-ブタジエン(またはイソブレン)共重合体(ランダム共重合体、ブロック共重合体、水素添加ブロック共重合体、グラフト共重合体)、各種オレフィンの共重合体を例示することができる。具体的にはスチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、水素添加スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体；エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、デセン-1および4-メチルブテン-4-メチルペンテン-1などから選ばれる2種以上のオレフィンの共重合体を例示することができる。

この耐衝撃性改良材は、不飽和カルボン酸などで変性したものをを用いることができる。

耐衝撃性改良材の好ましい配合量は、(A)成分

鉱物やパーミキュライト、パロイサイトなどを例示することができ、これらは天然のものであっても、合成されたものであってもよい、これらのなかでもモンモリロナイトが好ましい。

(C)成分の配合割合は、(A)成分と(B)成分の合計量が100重量部に対して0.05~30重量部であり、好ましくは0.1~10重量部である。(C)成分の配合割合が0.05重量部未満であると、成形品の耐熱性および耐衝撃性の向上効果が小さく、30重量部を超えると、樹脂組成物の流動性が極端に低下し、成形性が低下する。

さらに、本発明には前述の(A)、(B)、(C)成分の他に耐衝撃性改良材を必要に応じて加えることができる。耐衝撃性改良材としては、一般にポリアミドに用いられる耐衝撃改良材ならば、特に限定はなく次に挙げるようなものである。ポリアミドに20重量%添加した時、その耐衝撃性が、2倍以上になる程度のものであり、その曲げ弾性率は、10.000kg/cm²以下である。

(B)および(C)成分の合計量100重量部に対して30重量部以下である。30重量部を超えると成形性が低下し、成形品の耐熱性が低下するために好ましくない。

相溶化剤は、例えばポリ(エチレン/メタクリル酸グリシジル)共重合体(エチレン/メタクリル酸グリシジル=85/15)を70重量部と過酸化結合を側鎖に有するポリ(アクリル酸ブチル-*b*-スチレン)(アクリル酸ブチル/スチレン=10/90)30重量部とを溶融押出器を用い、溶融温度200 \pm 20℃で溶融混練して得られたポリ(エチレン/メタクリル酸グリシジル)-*g*-ポリ(アクリル酸ブチル-*b*-スチレン)であるグラフト化ポリオレフィン変性物(日本油脂株式会社製グレード名モディバーA4100)などが使用され得る。

本発明の組成物には必要に応じて、染料、顔料、核剤、離型剤などの充填剤、ガラス繊維、金属繊維、炭素繊維などの補強剤、可塑剤、滑剤、耐熱性付与剤、発泡剤、難燃剤などを配合するこ

とができる。

本発明の樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではない。例えば、(C)成分の層状珪酸塩を膨潤化剤と接触させてあらかじめ層間を広げて層間にモノマーを取り込みやすくしたのち、(A)成分を形成するモノマーを混合し、重合(特開昭62-74957号公報参照)させ、さらに(B)成分を混合し、230~250℃、好ましくは250~320℃で熔融混練する方法；重合終了後の熔融状態にあるポリアミド中に、(B)成分を熔融させたものと、あらかじめ層間距離を50Å以上に広げた(C)成分の層状珪酸塩を混練・配合する方法等を適用することができる。

本発明の樹脂組成物においては、分散粒子となり得る粒子が数平均粒子径で2μ以下で分散相を形成することが好ましい。

(C)成分の層状珪酸塩は(A)成分および(B)成分の両方の相に分散していても、またいずれかの一方の相に分散していてもよい。

おいて示した各特性の試験方法は下記のとおりである。

引張り強さ：ASTM D-638

曲げ強さ、曲げ弾性率：ASTM D-790

アイゾット衝撃強さ：ASTM D-256

熱変形温度：ASTM D-648

高速衝撃強さ：まず、本発明の樹脂組成物のペレットを厚さ3.2mm、直径100mmの円盤に成形し、その円盤を試験片とした。次に、-30℃で先端径1/2インチラウンドミサイルを前記試験片中央に2.5m/秒の速度で落下させ、その場合の破壊の際の応力ひずみ曲線の面積から、その破壊エネルギーを算出する面衝撃測定法(UBE法)によった。

分散粒子径：シクロトームを用いて各成形体の小片を調製し、その小片をローダミンBで染色し、水洗したのち、光学顕微鏡(×1000)で該小片中の分散粒子径を測定した。

実施例及び比較例

下記の表に示した各成分の組合せ及び配合比で

本発明は、(A)成分と(B)成分との混合物に、さらに層状珪酸塩を配合することにより、成形品の耐熱性および耐衝撃性の両方を同時に向上させることができるものである。通常、無機質充填剤をポリアミド樹脂と熱可塑性樹脂との混合物中に配合した場合は剛性および耐熱性は向上させることができるが、一方で耐衝撃性は低下する。しかし、本発明の組成物においては、層状珪酸塩は非常に微細な状態で分散存在しており、少量の配合で剛性、耐熱性を向上させ、しかもポリマー同士の分散もドメインを小さな粒子径で微細に分散させることができるために、剛性、耐熱性ととともに耐衝撃性も向上するものと考えられる。

本発明の樹脂組成物は、自動車の各種部品、電子電気部品、機械部品、一般雑貨の製造材料として利用することができる。

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。なお、部は重量部を表わす。また、以下に

樹脂組成物を製造し、成形体として各特性評価用の試験片を製造した。

(A)ポリアミド

層状珪酸塩の一単位の厚みが平均的に9.5Åで一辺の平均長さが約0.1μのモンモリロナイト200gを10ℓの水に分散し、これに51.2gの12-アミノドデカン酸と24mlの濃塩酸を加え、5分間攪拌したのち、濾過した。さらにこれを十分洗浄したのち、真空乾燥した。この操作により、12-アミノドデカン酸アンモニウムイオンとモンモリロナイトの複合体を調製した。複合体中の層状珪酸塩分は80重量%となった。また、この複合体のX線回折による測定では珪酸塩層間距離が18.0Åであった。

次に攪拌機付きの反応容器に、10kgのε-カプロラクタム、1kgの水および200gの乾燥した前記複合体を入れ、100℃で反応系内が均一な状態になるように攪拌した。さらに温度を260℃に上昇させ、15kg/cm²の加圧下で1時間攪拌した。その後、放圧し、水分を反応容器

から揮散させながら、常圧下で3時間反応させた。反応終了後、反応容器の下部ノズルから、ストランド状に取り出した反応物を水冷し、カッティングを行ない、ポリアミド樹脂（平均分子量15,000）およびモンモリロナイトからなるペレットを得た。次にこのペレットを熱水中に浸漬し、未反応のモノマー（約10%）を抽出、除去したのち、真空中で乾燥した。この乾燥ペレット中におけるポリアミドとモンモリロナイトの割合は、ポリアミド樹脂100重量部に対してモンモリロナイトが1.6重量部であった。

(B) ポリアリレンサルファイド（トーブレン
樹脂製ポリフェニレンサルファイドグレード名：
トーブレンT4、以下PPSと略す）

耐衝撃性改良材

変性エチレンプロピレンランダム共重合体
（エクソン化学樹脂製グレード名EXXELOR
UA1803、以下変性EPRと略す）

成形体は、次の方法で製造した。まず、表に示す量の各成分を予備混合したのち、スクリー径

30mmの押出機を用いて250℃～300℃で溶融混練してペレット化した。その後、該ペレットを真空乾燥したのち、射出成形機によりシリンダー温度250～300℃金型温度80℃の条件で射出成形を行ない成形体を得た。

得られた成形体を各特性評価用の試験片として用い、評価試験を行なった結果を表に示す。

| | 実 施 例 | | 比 較 例 | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 |
| ポリアミド樹脂 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ポリアリレンサルファイド樹脂 (PPS) | 50 | 50 | 50 | 50 |
| モンモリロナイト | 0.8 | 0.8 | - | - |
| 耐衝撃材(変性EPR) | - | 5 | - | 5 |
| 引張り強さ (kg/cm ²) | 830 | 670 | 790 | 600 |
| 曲げ弾性率 (kg/cm ²) | 35300 | 29800 | 32100 | 28000 |
| アイゾット衝撃強度ノッチ付き (kg·cm/cm ²) | 23℃ | 12.0 | 29.0 | 11.0 |
| | -30℃ | 8.0 | 15.0 | 7.0 |
| 高速衝撃強さ (-30℃) (kg·cm) | - | 360 | - | 290 |
| 熱変形温度 (18.6kg/cm ²) (℃) | 139 | 130 | 110 | 101 |
| 数平均粒子径 (μm) | <2 | <1 | 3-5 | 1-2 |

(発明の効果)

表に示したように、ポリアミド樹脂とポリアリーレンサルファイド樹脂との混合物に、さらに層状珪酸塩を配合することにより、剛性のみならず同時に耐衝撃性も優れている。